

542, 018

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/062798 A1(51) 国際特許分類:  
27/199, C07C 57/055, 51/235

B01J 33/00,

幸町 2 0 番 1 号三菱レイヨン株式会社大竹事業所  
内 Hiroshima (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/000102

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒  
1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号第 1 6 興  
和ビル 8 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2004 年 1 月 9 日 (09.01.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-003115 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱  
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 芳行  
(TANIGUCHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒7390693 広島県  
大竹市御幸町 2 0 番 1 号三菱レイヨン株式会社大  
竹事業所内 Hiroshima (JP). 黒田 徹 (KURODA, Toru)  
[JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号  
三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima  
(JP). 竹沢 英泰 (TAKEZAWA, Hideyasu) [JP/JP]; 〒  
7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 加峯 靖弘  
(KABU, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRESERVING CATALYST

(54) 発明の名称: 触媒の保存方法

(57) Abstract: A method for preserving a catalyst, characterized in that in a process for producing an objective product continuously by a vapor phase oxidation reaction using a phosphorus-molybdenum-vanadium catalyst containing phosphorus, molybdenum and vanadium, the phosphorus-molybdenum-vanadium catalyst held in a reactor before the start of a reaction or during the stop of the reaction is kept in a state that the catalyst has a water content of 30 mg or less per 1 g of the catalyst in a dry state. The preserving method allows the prevention of the deterioration of the catalyst held in a reactor with ease and simplicity.

(57) 要約: 本発明の触媒の保存方法は、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリン-モリブデン-バナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたリン-モリブデン-バナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つことを特徴とし、これによって、反応器内に保持された触媒の劣化を簡便に防止することができる。

WO 2004/062798 A1

## 明細書

### 触媒の保存方法

#### 技術分野

本発明は、触媒の保存方法に関し、より詳しくは、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に触媒を充填した後、あるいは、運転を停止している間に、触媒が劣化するのを防止して保存する方法に関する。

#### 背景技術

従来、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリンーモリブデンーバナジウム系触媒は、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する方法などにおいて使用されている。工業的には、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を多管式熱交換型反応器に充填し、固定床方式、反応温度250～400℃程度でメタクロレインからメタクリル酸は製造されている。

リンーモリブデンーバナジウム系触媒は、比較的長時間にわたって反応に使用されるが、反応中に経時劣化することが知られている。触媒は、工業的見地および経済的見地から、触媒活性を長期にわたって安定に維持できることが望ましい。このため、触媒の調製方法や触媒組成について改良が重ねられている。

また、劣化した触媒を再生させる方法も種々提案されている。例えば、特開昭60-232247号公報には、活性の劣化した触媒を水性媒体中に分散せしめ、含窒素ヘテロ環化合物で処理する触媒の再生方法が開示されている。また、特開平6-233938号公報には、使用した触媒を、酸化剤または酸化方法の作用および酢酸および／またはそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥および焼により再生する方法において、金属成分の含量を定量的に測定し、この含量をそれぞれ初期の値になるように補充することを特徴とする触媒の再生方法が開示されている。特開昭60-232247号公報

および特開平6-233938号公報に記載の方法はいずれも、触媒を反応器から取り出して再生させる方法である。

一方、反応器内で触媒を再生させる方法も種々提案されている。例えば、特開昭58-156351号公報には、活性の低下した触媒を水蒸気分圧10vol%以上の気流中で70～240℃の温度で処理する触媒の再生方法が開示されている。特開平6-7685号公報には、触媒活性の劣化した触媒を反応管内で再生するに際し、分子状酸素を少なくとも0.1容量%含有する酸化性ガス流通下、300～410℃の温度で0.5～50時間熱処理する劣化触媒の再生法が開示されている。

また、特開平8-332387号公報には、炭素数4の炭化水素を酸化して無水マレイン酸を製造する方法において使用したバナジウムとリンとの複合酸化物から成る触媒を、300～600℃にて、触媒1g当たり0.02～30gの量の水蒸気と接触させる触媒の再生方法が開示されている。特開平6-262081号公報には、アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスを接触気相酸化してアクリル酸を製造する工程で触媒活性が低下したモリブデン-バナジウム系酸化触媒を、少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.1容量%の水蒸気を含有する混合ガスの流通下に、300～450℃の範囲の温度で熱処理する触媒の再生方法が開示されている。

触媒の劣化を防止し、長期にわたって触媒を安定に使用することは、工業的に重要である。

### 発明の開示

本発明は、リン-モリブデン-バナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を防止することができる、簡便な触媒の保存方法を提供することを目的とする。

本発明は、反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持され

たリン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリンーモリブデンーバナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つ触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記触媒の保持温度が 0℃以上、触媒製造時の焼成温度以下であり、かつ、前記反応器内のガス中の水分量が 1 容積%以下である上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記触媒の保持温度が 15℃以上、150℃以下であり、かつ、前記反応器内のガス中の水分量が 0.5 容積%以下である上記の触媒の保存方法に関する。

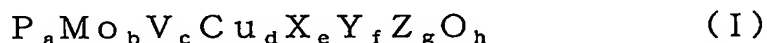
また、本発明は、前記触媒の温度を 0℃以上、触媒製造時の焼成温度以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が 0.8 容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記触媒の温度を 15℃以上、150℃以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が 0.5 容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記反応器内に流通させるガスが、不活性ガスまたは酸化性ガスである上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である上記の触媒の保存方法に関する。

また、本発明は、前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、下記式 (I) で表わされる上記の触媒の保存方法に関する。



(式 (I) 中、P、Mo、V、Cu および O は、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、X はアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の元素を示し、Y は鉄、亜鉛、クロム、

マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b=12$ のとき $a=0.5\sim3$ 、 $c=0.01\sim3$ 、 $d=0.01\sim2$ 、 $e=0\sim3$ 、 $f=0\sim3$ 、 $g=0.01\sim3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

また、本発明は、前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒を暗所に保存する上記の触媒の保存方法に関する。

#### 発明を実施するための最良の形態

反応器内に充填された触媒を用いて目的物を連続的に製造するプロセスにおいては、触媒の充填から反応開始まで、あるいは、休転中（反応停止中）など、反応を行わない状態で反応器内に触媒を保持することがある。メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際などに使用されるリンーモリブデンーバナジウム系触媒は、反応中に活性低下、さらには失活が生じる以外に、このような反応開始前、あるいは、反応停止中においても、触媒の活性が低下する場合がある。

本願発明者は、反応開始前、あるいは、反応停止中における触媒の活性低下の原因が触媒の吸湿によることを見出した。また、一旦吸湿により活性が低下した触媒は、単に乾燥空気中で再乾燥しても活性が戻らないことも見出した。

本発明においては、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を触媒乾燥重量1g当たりの含水量が30mg以下（0mgも含む）の状態に保つことにより、反応開始前、あるいは、反応停止中における触媒の活性低下を防止し、その結果、長期にわたって触媒を安定に使用することを可能にしている。

リンーモリブデンーバナジウム系触媒の乾燥重量1g当たりの含水量は、20mg以下に保持することが好ましく、10mg以下がより好ましい。

リンーモリブデンーバナジウム系触媒の含水量を上記範囲内に保つためには、触媒の保持温度、および、触媒と接触するガス中の水分量が重要である。

触媒の組成や、その他の保存条件などによって異なるが、触媒の保持温度は、通常、触媒製造時の焼成温度以下、好ましくは反応温度以下、より好ましくは150℃以下である。なお、焼成温度は通常300～500℃程度、反応温度は通常300～400℃程度である。また、触媒の保持温度は、通常、0℃以上であり、好ましくは15℃以上である。触媒の保持温度は、触媒の熱安定性、経済的観点から、あまりに高温にしないことが好ましい。

触媒の組成や、その他の保存条件などによって異なるが、反応器内のガス中の水分量は1容積%以下（0容積%も含む）が好ましく、0.8容積%以下がより好ましく、0.5容積%以下が特に好ましい。

反応器内のガス中の水分量を上記範囲内に保つ方法としては、例えば、水分の含有量が1容積%以下、より好ましくは0.8容積%以下、特に好ましくは0.5容積%以下で、触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを反応器内に流通させる方法が挙げられる。この方法は、大掛かりな工事を必要とせず、また、機器の損傷あるいはシール不良部分があったとしても外気が反応器内に入る可能性が低い。触媒性能を低下させる成分としては、例えば、ハロゲン、ハロゲン含有化合物、硫黄含有化合物などが挙げられる。

反応器内に流通させる、触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスとしては、不活性ガス、酸素を含有する酸化性ガスなどが挙げられる。具体的には、空気、酸素、窒素、燃焼ガスなどが挙げられる。これらのガスは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。酸素を含有する場合、酸素濃度は特に限定されないが、経済性、安全性などの点から10～30容積%が好ましい。反応器内に流通させるガスとしては、コストなどの点から、空気をを用いることが好ましい。

反応器内に流通させるガス中の水分量は、例えば、ガスを一度低温にし、その温度での飽和蒸気量までガス中の水分量を低減させることにより調整することが

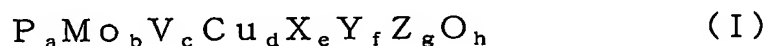
できる。また、ガス中の水分量が少ない計器用空気、計装用空気などをそのまま使用することもできる。

反応器内に流通させるガス量としては、外気が反応器内に入らない量であれば特に制限されない。反応器内に流通させるガス量は、反応器の密閉性、経済性、作業性などを考慮して適宜決めることができる。

また、反応器内のガス中の水分量を上記範囲内に保つ方法としては、他に、反応器内を水分の含有量が1容積%以下、好ましくは0.5容積%以下の実質的に反応性のないガス（触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガス）で満たした後、反応器のガスの入口側および出口側の配管に閉止板などを挿入し、密閉する方法が挙げられる。

本発明においては、触媒の活性劣化をより抑制できる点から、反応器内を暗所にしてリンーモリブデンーバナジウム系触媒を保存することが好ましい。

本発明で用いるリンーモリブデンーバナジウム系触媒は、リン、モリブデンおよびバナジウムを含有するものであれば特に限定されないが、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用されるリンーモリブデンーバナジウム系触媒である場合により良好な結果が得られる。特に、下記式（I）で表わされるリンーモリブデンーバナジウム系触媒である場合に、より良好な結果が得られる。



（式（I）中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、

b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

### 実施例

以下、本発明を実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例、比較例および参考例中の「部」は「質量部」を意味する。また、「%」は断りがない限り「容量%」を意味する。

メタクロレインの反応率、メタクリル酸の選択率、メタクリル酸の収率、および、触媒の含水量は以下のように定義される。

$$\text{メタクロレインの反応率 (\%)} = B / A \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の選択率 (\%)} = C / B \times 100$$

$$\text{メタクリル酸の収率 (\%)} = C / A \times 100$$

$$\text{触媒の含水量 (mg/g)} = D / E$$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数を表す。Dは触媒中の水分の重量(mg)、Eは乾燥状態での触媒重量、すなわち触媒乾燥重量(g)を表す。

生成物の分析は、ガスクロマトグラフィーにより行なった。

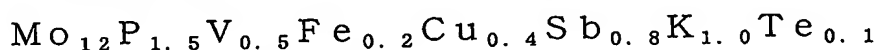
触媒の含水量は、参考例では触媒調製後の触媒について、実施例および比較例では反応器内に同条件で保持した触媒について、触媒重量を測定した後、130℃で16時間乾燥させて重量(触媒乾燥重量)を測定し、その差を触媒中の水分の重量として上記の式から求めた。

#### 〔参考例1〕

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.8部および硝酸カリウム4.8部を純水100部に溶解した。この溶液を攪拌しながら、85重量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらにテ



ルル酸 1.1 部を純水 20 部に溶解した溶液と、三酸化アンチモン 5.4 部とを加えて 95℃に昇温した。これに、硝酸銅 4.5 部および硝酸第二鉄 3.8 部を純水 30 部に溶解した溶液を加え、この混合液を 100℃で加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥した後、加圧成型し、空気流通下に 380℃で 5 時間熱処理してリンーモリブデンーバナジウム系触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、



であった。触媒の含水量は 3.7 mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒（乾燥）であった。

この触媒を内径 16.1 mm、長さ 600 mm のステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン 6%、酸素 11%、水蒸気 30% および窒素 53% からなる反応ガスを、常圧下、反応温度 285℃、接触時間 3.8 秒で通じ、気相酸化反応を行なった。生成物を捕集して分析した結果、メタクロレインの反応率は 87.8%、メタクリル酸の選択率は 87.5%、メタクリル酸の収率は 76.8% であった。

#### 〔実施例 1〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10 日間、触媒層の温度を 20℃に保持しながら、水分量 0.3% の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。10 日間保持後の触媒の含水量は 5.6 mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒（乾燥）であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 87.0%、メタクリル酸の選択率は 88.2%、メタクリル酸の収率は 76.7% であった。

#### 〔実施例 2〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、40 日間、触媒層の温度を 15℃に保持しながら、水分量ほぼ 0% の計器用空気（露点 -35℃）を単位触媒重量 (g) 当たり 0.6 L/Hr 流通させた。40 日間保持後の触媒の含水量は 3.8 mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒（

乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 86.6%、メタクリル酸の選択率は 88.1%、メタクリル酸の収率は 76.3%であった。

#### 〔実施例 3〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、20日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0.2%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。20日間保持後の触媒の含水量は 4.2 mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 86.2%、メタクリル酸の選択率は 88.6%、メタクリル酸の収率は 76.4%であった。

#### 〔比較例 1〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、16時間、触媒層の温度を 15℃に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。16時間保持後の触媒の含水量は 44.3 mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 77.4%、メタクリル酸の選択率は 88.2%、メタクリル酸の収率は 68.3%であった。

#### 〔比較例 2〕

参考例 1 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 1 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。10日間保持後の触媒の含水量は 63.7 mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 1 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 60.3%、メタクリル酸の選択率は 80.2%、メタクリル

酸の収率は48.4%であった。

〔比較例3〕

参考例1で調製した触媒と同じ触媒を、参考例1と同じステンレス製反応管に充填した。そして、比較例1と同様に、16時間、触媒層の温度を15℃に保持しながら、水分量0.9%の空気を単位触媒重量(g)当たり0.3L/Hr流通させた。

この触媒を、水分量ほぼ0%の計装用空気流通下、280℃で5時間乾燥処理した。乾燥後の触媒の含水量は4.0mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例1と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は77.7%、メタクリル酸の選択率は88.5%、メタクリル酸の収率は68.8%であった。

〔比較例4〕

参考例1で調製した触媒と同じ触媒を、参考例1と同じステンレス製反応管に充填した。そして、比較例2と同様に、10日間、触媒層の温度を30℃に保持しながら、水分量0.9%の空気を単位触媒重量(g)当たり0.3L/Hr流通させた。

この触媒を、水分量ほぼ0%の計装用空気流通下、280℃で5時間乾燥処理した。乾燥後の触媒の含水量は6.8mg-H<sub>2</sub>O/g-触媒(乾燥)であった。

この触媒を用いて参考例1と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は62.1%、メタクリル酸の選択率は81.4%、メタクリル酸の収率は50.5%であった。

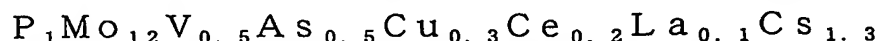
参考例1、実施例1～3および比較例1～4の結果を表1に示す。

表 1

	参考例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
保持条件								
触媒層温度 (°C)	—	20	15	30	15	30	15	30
流通ガス量 (L/Hr)	—	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ガス中水分濃度 (%)	—	0.3	~0	0.2	0.9	0.9	0.9	0.9
保持時間	—	10日間	40日間	20日間	16時間	10日間	16時間	10日間
含水量 (mg/g)	3.7	5.6	3.8	4.2	44.3	63.7	44.3	63.7
再乾燥条件								
温度 (°C)	—	—	—	—	—	—	280	280
時間 (Hr)	—	—	—	—	—	—	5	5
再乾燥後の含水量 (mg/g)	—	—	—	—	—	—	4.0	6.8
反応成績								
メタクロレインの反応率 (%)	87.8	87.0	86.6	86.2	77.4	60.3	77.7	62.1
メタクリル酸の選択率 (%)	87.5	88.2	88.1	88.6	88.2	80.2	88.5	81.4
メタクリル酸の収率 (%)	76.8	76.7	76.3	76.4	68.3	48.4	68.8	50.5

## 〔参考例 2〕

パラモリブデン酸アンモニウム 63.52 部、メタバナジン酸アンモニウム 1.75 部および硝酸セシウム 7.60 部を純水 200 部に 70℃で溶解した。この溶液を攪拌しながら、60 重量%ヒ酸 3.55 部を純水 10 部に溶解した溶液を加え、さらに 85 重量%リン酸 3.46 部を純水 10 部に溶解した溶液を加えて 95℃に昇温した。これに、硝酸銅 2.17 部を純水 10 部に溶解した溶液、硝酸セリウム 2.60 部および硝酸ランタン 1.30 部を純水 20 部に溶解した溶液を順次加え、この混合液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を 130℃で 16 時間乾燥した後、加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて 0.85~1.70 mm のものを分取して、空気流通下に 380℃で 5 時間熱処理してリン-モリブデン-バナジウム系触媒を得た。この触媒の酸素以外の元素組成は、



であった。触媒の含水量は 3.8 mg·H<sub>2</sub>O/g·触媒（乾燥）であった。

この触媒を内径 16.1 mm、長さ 600 mm のステンレス製反応管に充填し、メタクロレイン 6%、酸素 11%、水蒸気 30% および窒素 53% からなる反応

ガスを、常圧下、反応温度 270℃、接触時間 3.6 秒で通じ、気相酸化反応を行なった。生成物を捕集して分析した結果、メタクロレインの反応率は 89.8%、メタクリル酸の選択率は 87.6%、メタクリル酸の収率は 78.7%であった。

#### 〔実施例 4〕

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、10 日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0.5%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。10 日間保持後の触媒の含水量は 15.2 mg·H<sub>2</sub>O/g·触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 89.5%、メタクリル酸の選択率は 88.0%、メタクリル酸の収率は 78.8%であった。

#### 〔実施例 5〕

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、4 日間、触媒層の温度を 30℃に保持しながら、水分量 0.9%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。4 日間保持後の触媒の含水量は 28.5 mg·H<sub>2</sub>O/g·触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 89.1%、メタクリル酸の選択率は 87.8%、メタクリル酸の収率は 78.2%であった。

#### 〔比較例 5〕

参考例 2 で調製した触媒と同じ触媒を、参考例 2 と同じステンレス製反応管に充填した。そして、1 日間、触媒層の温度を 10℃に保持しながら、水分量 0.5%の空気を単位触媒重量 (g) 当たり 0.3 L/Hr 流通させた。1 日間保持後の触媒の含水量は 45.3 mg·H<sub>2</sub>O/g·触媒 (乾燥) であった。

この触媒を用いて参考例 2 と同様にして反応を行なった。その結果、メタクロレインの反応率は 78.6%、メタクリル酸の選択率は 86.2%、メタクリル

酸の収率は67.8%であった。

参考例2、実施例4、5および比較例5の結果を表2に示す。

表2

	参考例2	実施例4	実施例5	比較例5
保持条件				
触媒層温度(°C)	—	30	30	10
流通ガス量(L/Hr)	—	0.3	0.3	0.3
ガス中水分濃度(%)	—	0.5	0.9	0.5
保持時間	—	10日間	4日間	1日間
含水量(mg/g)	3.8	15.2	28.5	45.3
再乾燥条件				
温度(°C)	—	—	—	—
時間(Hr)	—	—	—	—
再乾燥後の含水量(mg/g)	—	—	—	—
反応成績				
メタクロレインの反応率(%)	89.8	89.5	89.1	78.6
メタクリル酸の選択率(%)	87.6	88.0	87.8	86.2
メタクリル酸の収率(%)	78.7	78.8	78.2	67.8

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、リンーモリブデンーバナジウム系触媒を用いて気相酸化反応により目的物を連続的に製造するプロセスにおいて、反応器内に保持された触媒の反応開始前、あるいは、反応停止中における劣化を簡便な方法で防止することができる。その結果、長期にわたって触媒を安定に使用することができる。

## 請求の範囲

1. 反応開始前、あるいは、反応停止中において、反応器内に保持されたりン、モリブデンおよびバナジウムを含有するリンーモリブデンーバナジウム系触媒を、触媒乾燥重量 1 g 当たりの含水量が 30 mg 以下の状態に保つ触媒の保存方法。
2. 前記触媒の保持温度が 0℃以上、触媒製造時の焼成温度以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。
3. 前記触媒の保持温度が 15℃以上、150℃以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。
4. 前記反応器内のガス中の水分量が 1 容積%以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。
5. 前記反応器内のガス中の水分量が 0.5 容積%以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。
6. 前記触媒の保持温度が 0℃以上、触媒製造時の焼成温度以下であり、かつ、  
前記反応器内のガス中の水分量が 1 容積%以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。
7. 前記触媒の保持温度が 15℃以上、150℃以下であり、かつ、  
前記反応器内のガス中の水分量が 0.5 容積%以下である請求項 1 に記載の触媒の保存方法。

8. 前記触媒の温度を 0℃以上、触媒製造時の焼成温度以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が 0.8 容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる請求項 6 に記載の触媒の保存方法。

9. 前記反応器内に流通させるガスが、不活性ガスまたは酸化性ガスである請求項 8 に記載の触媒の保存方法。

10. 前記反応器内に流通させるガスが、空気である請求項 9 に記載の触媒の保存方法。

11. 前記触媒の温度を 15℃以上、150℃以下に保持し、かつ、前記反応器内に、水分量が 0.5 容積%以下で触媒性能を低下させる成分を実質的に含まないガスを流通させる請求項 7 に記載の触媒の保存方法。

12. 前記反応器内に流通させるガスが、不活性ガスまたは酸化性ガスである請求項 11 に記載の触媒の保存方法。

13. 前記反応器内に流通させるガスが、空気である請求項 12 に記載の触媒の保存方法。

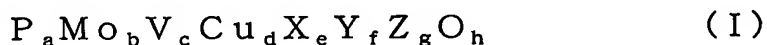
14. 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒を暗所に保存する請求項 1～13 のいずれかに記載の触媒の保存方法。

15. 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である請求項 1～13 のいずれかに記載の触媒の保存方法。



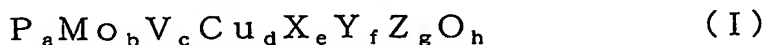
16. 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に使用される触媒である請求項14に記載の触媒の保存方法。

17. 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、下記式(I)で表わされる請求項15に記載の触媒の保存方法。



(式(I)中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b=12$ のとき $a=0.5\sim3$ 、 $c=0.01\sim3$ 、 $d=0.01\sim2$ 、 $e=0\sim3$ 、 $f=0\sim3$ 、 $g=0.01\sim3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

18. 前記リンーモリブデンーバナジウム系触媒が、下記式(I)で表わされる請求項16に記載の触媒の保存方法。



(式(I)中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれ、リン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、

マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウムおよびセシウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b=1/2$ のとき $a=0.5 \sim 3$ 、 $c=0.01 \sim 3$ 、 $d=0.01 \sim 2$ 、 $e=0 \sim 3$ 、 $f=0 \sim 3$ 、 $g=0.01 \sim 3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000102

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J33/00, 27/199, C07C57/055, 51/235

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C07C57/055, 51/235

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	JP 2003-010695 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 January, 2003 (14.01.03), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-7, 14-18
A	WO 02/064541 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 12 February, 2002 (12.02.02), Page 15, lines 18 to 37 & JP 2002-316048 A Par. Nos. [0062] to [0063] & US 2003-0118497 A1	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 March, 2004 (30.03.04)

Date of mailing of the international search report  
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01J33/00, 27/199,  
C07C57/055, 51/235

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01J21/00-38/74,  
C07C57/055, 51/235

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E	J P 2003-010695 A (住友化学工業株式会社) 2003. 01. 14, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-7, 14-18
A	WO 02/064541 A1 (SHOWA DENKO K. K.) 2002. 02. 12, 第15頁第18~37行 & J P 2002-316048 A, 第0062~0063段落 & US 2003-0118497 A1	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 榎 毅

4 G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416